

Kristallstruktur eines durch π - π -Wechselwirkungen zwischen zwei ineinandergehakten cyclischen Zinkporphyrin-Trimeren gebildeten supramolekularen Dimers **

Harry L. Anderson, Alan Bashall, Kim Henrick, Mary McPartlin* und Jeremy K. M. Sanders*

Eine wichtige Eigenschaft vieler Enzyme ist die Fähigkeit, zwei Substratmoleküle eng benachbart und in wohldefinierter Position zu binden; Modellverbindungen, die diese Eigenschaft nachahmen sollen, müssen daher zwei oder mehr konvergente Bindungsstellen für organische Gastmoleküle aufweisen^[1, 2]. Im Zusammenhang mit der Darstellung katalytischer Systeme haben wir über die Synthese^[2, 3] und einige Bindungseigenschaften^[3, 4] des Zinkporphyrin-Trimers **1** berichtet und jüngst gezeigt, daß **1** die Diels-Alder-Reaktion zwischen geeigneten

Gastmolekülen stereoselektiv beschleunigen kann^[5]. Das erfolgreiche Moleküldesign an diesem System beruhte bisher auf Annahmen zur Struktur, die aus Kalottenmodellen und Kraftfeldrechnungen abgeleitet worden waren. Wir berichten nun über die Einzelheiten einer vollständigen Einkristallstrukturanalyse^[6] von **1** · py₃, einem Tris(pyridin)-Addukt von **1**, die einen Einblick in die Ursachen der Flexibilität und Verzerrung innerhalb des Porphyrin-Trimers ermöglicht und weitere Fortschritte im Design supramolekularer Aggregate erleichtern wird. Kristallographische Befunde sprechen dafür, daß π - π -Wechselwirkungen zwischen den Gast-Pyridinen sowie zwischen Pyridin- und Porphyrinringen die treibende Kraft zur Bildung eines ineinandergehakten Dimers von Trimeren liefern.

Die in Abbildung 1 dargestellte Struktur von **1** · py₃ bestätigt, daß der Wirt tatsächlich drei unabhängige Liganden aufnehmen kann, wie es schon früher aus spektroskopischen Daten abgeleitet worden war^[2]. Die durchschnittlichen Abstände der Zinkatome zu den jeweiligen Porphyrin- und Pyridin-Stickstoffatomen von 2.05 bzw. 2.16 Å ähneln denjenigen, die in anderen Zinkporphyrinen beobachtet wurden (2.06–2.08 bzw. 2.15–2.20 Å^[7]). Die Stickstoffatome jedes Porphyrinrings liegen nahezu in einer Ebene [maximale Abweichungen: 0.01 (Ring a), 0.07 (b) und 0.05 Å (c)], aus der die Zinkatome im Mittel um 0.32 Å in Richtung der Pyridin-Liganden ausgelenkt sind [Zn(1a) 0.32, Zn(1b) 0.33, Zn(1c) 0.30 Å]. Dies ist innerhalb des Bereiches (0.31–0.37 Å), der in einkernigen Zinkporphyrinen für diese Versetzung beobachtet wurde^[7].

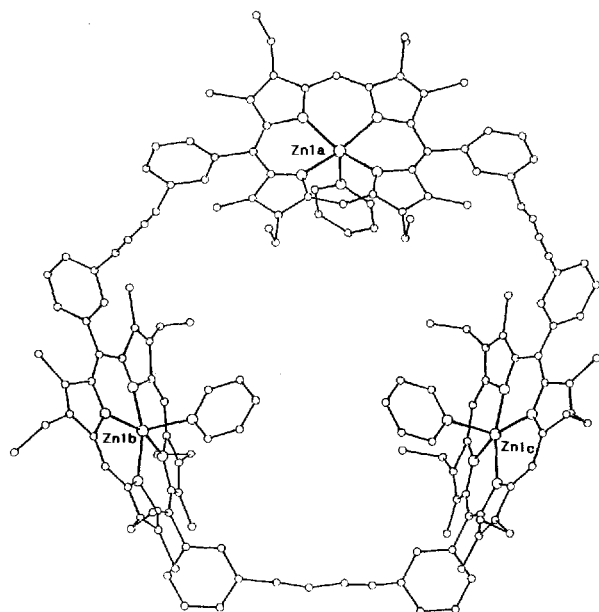
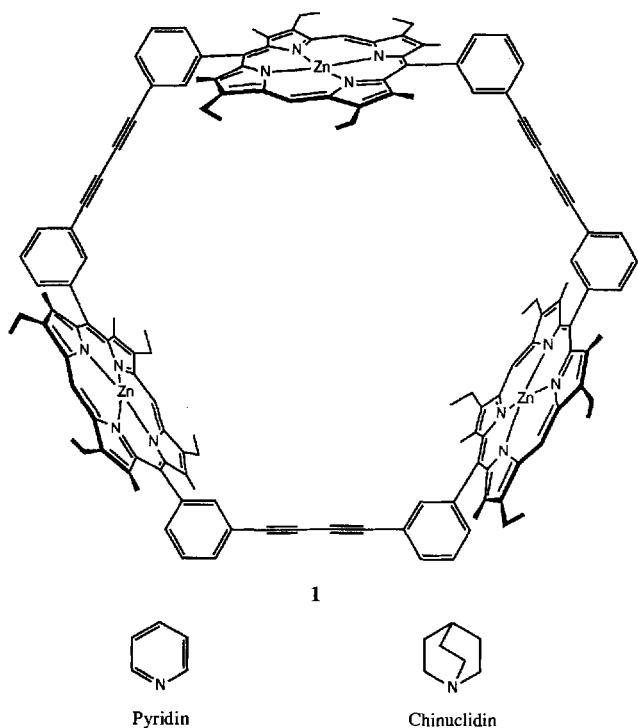


Abb. 1. Struktur des Pyridin-Addukts **1** · py₃ des Zinkporphyrin-Trimers **1** im Kristall.

Das Trimer hat keine ideale D_{3h} -Symmetrie, in der alle Aryl- und Butadiingruppen in einer Ebene senkrecht zu den Porphyrinringen liegen, wie man es aufgrund der bekannten geometri-

[*] Prof. M. McPartlin, A. Bashall
School of Chemistry, University of North London
Holoway Road, GB-London N78DB (Großbritannien)
Telefax: Int. +71/753-5029

Dr. J. K. M. Sanders, Dr. H. L. Anderson
Cambridge Centre for Molecular Recognition
University Chemical Laboratory
Lensfield Road, GB-Cambridge CB21EW (Großbritannien)
Dr. K. Henrick
Centre for Protein Engineering, Medical Research Centre
Hills Road, GB-Cambridge CB22QH (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde vom britischen Science and Engineering Research Council und vom Magdalene College in Cambridge gefördert. Wir danken Dr. C. A. Hunter von der Universität Sheffield für wertvolle Diskussionen.

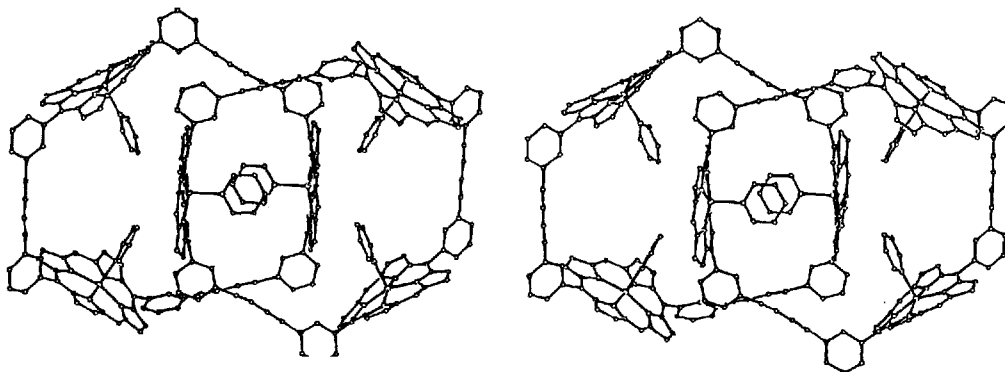
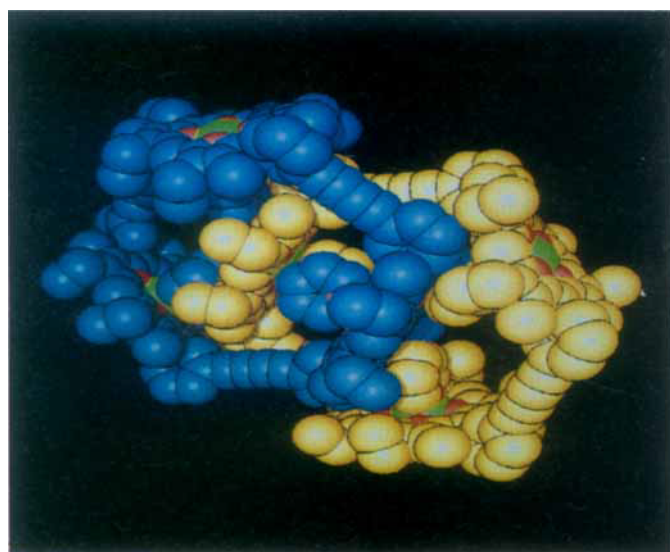


Abb. 2. Oben: Stereoansicht des punktsymmetrischen Dimers von Trimeren, das durch gegenseitiges Ineinanderhaken zweier $1 \cdot \text{py}_3$ -Moleküle entsteht. Links: Ein Computer-berechnetes Kalottenmodell des Dimers von Trimeren, das die gegenseitige Durchdringung zeigt.



atoms Zn(1a) des ersten Trimers ist parallel zu dem entsprechenden des zweiten Dimers im Abstand von 3.8 Å angeordnet; dieser ist nur ein wenig größer als die Summe der van-der-Waals-Radien. Die anderen beiden Pyridin-Liganden des ersten Trimers umgeben passend die gegenüberliegende Seite des singulären Porphyrinrings a des zweiten Trimers; die kürzesten Abstände sind 3.4 [Zn(1a)-H(52b')] und 3.3 Å [Zn(1a)-H(52c')]. Damit ist der singuläre Porphyrinring a jedes Trimers effektiv im zentralen Hohlraum seines Gegenstücks eingeschlossen.

Die Gesamtstruktur des Kristalls besteht aus Schichten ineinandergehakter Dimere von Trimeren, wobei die Dimere parallel zu einer Ebene, die durch die *b*-Achse und die *ac*-Diagonale der Elementarzelle definiert ist, verlaufen; dazwischen durchziehen weiträumige Kanäle den Kristall parallel zur *b*-Achse (Abb. 3), die den vielen Lösungsmittelmolekülen Platz bieten. Hierbei zeigt sich eine deutliche Ähnlichkeit zu den Eigenschaften vieler Tetraarylporphyrine, die als „Porphyrinschwämme“ beschrieben werden, weil sie viel Lösungsmittel enthalten, das in den Hohlräumen ihrer Festkörperstruktur eingeschlossen ist. Die Hohlräume existieren sogar in Abwesenheit des Lösungsmittels^[8]. Der Kristall von $1 \cdot \text{py}_3$ hat ähnliche Schwammeigenschaften und bildet ein Clathrat mit elf Lösungsmittelmolekülen pro Dimer-Einheit.

Bemerkenswerterweise hat das Addukt von **1** mit Chinuclidin, $1 \cdot \text{qn}_3$, eine völlig andere Struktur, und zwar auch dann, wenn man es aus der gleichen Lösungsmittelmischung wie das Pyridin-Addukt kristallisiert. Erste Röntgenstrukturuntersuchungen zeigen, daß das Addukt $1 \cdot \text{qn}_3$ in diskreten monomeren Einheiten auftritt und mit nahezu gleichen Zn-Zn-Abständen (14.2–14.8 Å) eine bedeutend geringere molekulare Verzerrung als $1 \cdot \text{py}_3$ aufweist^[9]. Da Pyridin und Chinuclidin ähnlich groß sind, kann die Größe nicht die Ursache für die unterschiedlichen Strukturen sein; wahrscheinlich ist es das π -Elektronensystem des Pyridins. Die genaue Betrachtung der Kristallstruktur des Pyridin-Addukts ergibt mindestens drei Anordnungen, die π - π -Wechselwirkungen begünstigen^[10–11]: 1) Die Pyridin-Liganden der zwei singulären a-Porphyrine befinden sich nahezu in van-der-Waals-Kontakt; sie stehen in der nunmehr klassischen, von Hunter und Sanders^[10] identifizierten Anordnung parallel und um 1.1 Å versetzt. 2) Die b- und c-Pyridine befinden sich im van-der-Waals-Kontakt zu je einer Pyrroleinheit des Porphyrins a des anderen Trimers; der Winkel zwischen Pyrrol und Pyridin beträgt jeweils etwa 34°; dies ist eine günstige Anordnung, die man oft in hydrophoben Proteinkernen findet^[11] (in jedem Dimer von Trimeren gibt es vier

schen Eigenschaften von Alkin- und Arylgruppen erwarten würde. Die Betrachtung von Kalottenmodellen und Kraftfeldrechnungen des isolierten Moleküls ergibt, daß die Zinkatome ein ungefähr gleichseitiges Dreieck mit Zn-Zn-Abständen von etwa 16 Å bilden. Im Kristall ist das Molekül jedoch beträchtlich verzerrt, mit der Folge, daß nur zwei Zn-Zn-Abstände in etwa diese Größe aufweisen [Zn(1a)-Zn(1b) 15.899 und Zn(1a)-Zn(1c) 15.255 Å], während der dritte Abstand beträchtlich kleiner ist [Zn(1b)-Zn(1c) 13.941 Å]. Insgesamt hat das Molekül nur annähernd C_s -Symmetrie; die Atome Zn(1a), N(5a) und C(52a) – das *para*-ständige C-Atom des Pyridinrings – liegen näherungsweise auf einer Spiegelebene, die den Porphyrinring a und seinen dazugehörigen Pyridinring halbiert und zwischen den beiden anderen Porphyrinringen verläuft.

Die durch die deutliche Abweichung von der dreizähligen Symmetrie gezeigte Flexibilität des Gerüsts sieht man auch an den unterschiedlichen Orientierungen der Porphyrinebenen, von denen keine genau senkrecht zu der Zn_3 -Ebene steht (Abb. 1). Die beiden Porphyrinebenen b und c sind zueinander geneigt (der Diederwinkel zwischen N_4 und Zn_3 beträgt 104 bzw. 101°), das Porphyrin a zeigt in die entgegengesetzte Richtung (Diederwinkel 76°). Diese Molekülverzerrung ist die Folge einer bemerkenswerten Durchdringung von Paaren der Trimer-Moleküle, was im festen Zustand ein fest ineinandergehaktes, punktsymmetrisches „Dimer von Trimeren“ ergibt, in welchem eine Porphyringruppe jedes Trimers Gast im Hohlraum des zweiten ist. Eine Seite des Porphyrinrings a des ersten Trimers ist fest zwischen den drei Pyridinringen des zweiten Trimers verkeilt, und umgekehrt, was zu dem in Abbildung 2 dargestellten supramolekularen Dimer führt. Der Pyridin-Ligand des Zink-

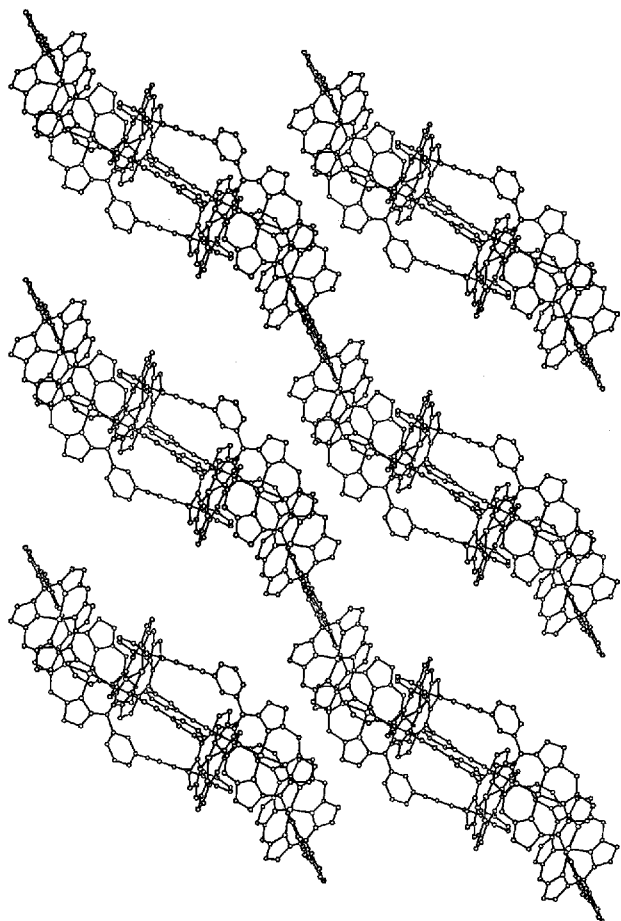


Abb. 3. Die Kristallstruktur des Porphyrin-Trimers $1 \cdot \text{py}_3$; die Ansicht entlang der b -Achse zeigt die weiträumigen diamantartigen Kanäle, die sich parallel zu b durch den ganzen Kristall ziehen (der Übersichtlichkeit halber sind die Pyridin-Liganden und die Alkylsubstituenten weggelassen).

dieser Wechselwirkungen). 3) Protonen der verbindenden Arylgruppen am Porphyrin a zeigen direkt auf die Pyridine b und c, was die T-förmige Anordnung ergibt, die man in vielen Kristallstrukturen von Arenen findet (wiederum gibt es vier dieser Wechselwirkungen in jedem Dimer von Trimeren). Es ist schwierig, die Energiewerte dieser π - π -Wechselwirkungen abzuschätzen, aber jede könnte in der Größenordnung von 4–6 kJ mol⁻¹ liegen^[11]. Dies ergibt eine maximale Stabilisierungsenergie des Dimers von weniger als 60 kJ mol⁻¹; das entspricht in etwa dem Entropieverlust, der entsteht, wenn sich zwei Trimere in Lösung zusammenlagern. Die Gleichgewichtskonstante für die Dimerisierung wird daher zu klein sein, als daß sie bei erreichbaren Konzentrationen in Lösung experimentell beobachtet werden könnte, aber sie ist mehr als groß genug, um die Art der Kristallisation zu bestimmen.

Unsere Befunde zeigen, daß das Trimer **1** ziemlich flexibel ist. Auf schwache Wechselwirkungen und verschiedene Substrate reagiert es mit einer Verzerrung des Porphyringerüsts und der Torsion um die Bindung zwischen Porphyrin mit Arylverbindungsglied. Ob diese Flexibilität den Nachteil des Verlustes des katalytischen Potentials mit sich bringt oder den Vorteil, eine optimale Bindung der Substrate zu ermöglichen, muß durch die Synthese von noch flexibleren und weniger flexiblen Analoga getestet werden.

Eingegangen am 22. Juni,
veränderte Fassung am 13. September 1993 [Z 6159]

- [1] F. Vögtle, I. Lürer, V. Balzani, N. Armaroli, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1367; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1333.
- [2] H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1714.
- [3] H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1478; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1400.
- [4] H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 946.
- [5] C. J. Walter, H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 458.
- [6] Kristallstrukturdaten für $1 \cdot \text{py}_3$. ($4.5 \text{ C}_6\text{H}_{12}$) · $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$: $\text{C}_{195}\text{H}_{200}\text{ClN}_{15}\text{Zn}_3$, $M_r = 2985.45$; triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2); $a = 21.883(6)$, $b = 22.325(6)$, $c = 20.746(5)$ Å, $\alpha = 99.40(3)$, $\beta = 98.84(4)$, $\gamma = 82.32(3)^\circ$, $Z = 2$, $V = 9818.90$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.010$ g cm⁻³, $F(000) = 3116$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 4.1$ cm⁻¹, $R = 0.1087$ für 4550 Reflexe mit $I/\sigma(I) \geq 3.0$. Kristalle von $1 \cdot \text{py}_3$ waren extrem zerbrechlich und verloren an der Luft rasch Lösungsmittel. Für die Aufnahme der Röntgenbeugungsdaten, die daher ziemlich schwierig war, wurde ein Kristall benutzt, der sich zusammen mit der Mutterlauge in einem versiegelten Lindemann-Röhrchen befand. Auf einem Phillips-PW1100-Diffraktometer wurden im σ -Bereich 2–18° 13437 Daten aufgenommen. Die drei Metallatome von $1 \cdot \text{py}_3$ wurden durch Direkte Methoden und alle Nicht-Wasserstoffatome durch sehr viele aufeinanderfolgende Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert. Es konnten keine erkennbaren Lösungsmittelfragmente identifiziert werden, aber in den Differenz-Fourier-Synthesen erschienen neun verschiedene Ringe ausgedehnter Elektronendichte. Eine zufriedenstellende Verfeinerung wurde erreicht, indem alle Peaks mit einer Elektronendichte über ca. 1.5 e Å^{-3} als partielle Atome in die Strukturfaktorberechnungen einbezogen wurden (die Besetzungsparameter dieser Atome wurden so angepaßt, daß sie 4.5 Cyclohexan- und einem Chlorbenzol-Molekül entsprachen, ein Gehalt der durch die Analyse des ¹H-NMR-Spektrums ermittelt wurde). Die Phenyl- und Pyridinringe wurden in der Verfeinerung (ausgeblockte volle Matrix) als starr angenommen. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [7] K. Hatana, K. Kawasaki, S. Munakata, Y. Iitaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, *60*, 1985, zit. Lit.
- [8] M. P. Byrn, C. J. Curtis, I. Goldberg, Yu Hsiou, S. I. Khan, P. A. Sawin, S. K. Tendick, C. E. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6549.
- [9] K. Henrick, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [10] C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525.
- [11] C. A. Hunter, J. Singh, J. M. Thornton, *J. Mol. Biol.* **1991**, *218*, 837.

Schiff-Base-Komplexe mit fünffach koordiniertem Cobalt als Disauerstoff-Aktivierungszentren in Zeolithen**

Dirk E. De Vos, Frédéric Thibault-Starzyk und Peter A. Jacobs*

Im Hinblick auf mögliche Anwendungen in der Photochemie, bei der Abtrennung von Sauerstoff aus der Luft oder bei der Katalyse wurden Metallkomplexe auf mikroporösen anorganischen Materialien wie Zeolithen heterogenisiert. Mehrere Klassen sauerstoffbindender Co²⁺-Verbindungen, z.B. entsprechende Polyamin- und Cyanidkomplexe, konnten in den Käfigen von Zeolith Y hergestellt und eindeutig nachgewiesen werden^[1]. Die Synthese von [Co(salen)] **1** (H₂salen = Bis(salicyliden)-ethyldiamin) in Zeolith Y wurde ebenfalls beschrieben, die spektroskopischen und elektrochemischen Merkmale des resultierenden Materials waren jedoch anders als die von **1** im Kri-

[*] Prof. Dr. P. A. Jacobs, D. E. De Vos, Dr. F. Thibault-Starzyk
Center for Surface Chemistry and Catalysis, Katholieke Universiteit Leuven
Kardinaal Mercierlaan 92, B-3001 Heverlee (Belgien)
Telefax: Int. +16/295126

[**] Diese Arbeit wurde von der Belgischen Regierung im Rahmen eines Interuniversitäre Attraction Pole (IUAP) gefördert. D. E. De V. dankt dem belgischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für eine Assistentenstelle. F. T.-S. dankt der Europäischen Gemeinschaft für ein Postdoktorandenstipendium im Rahmen des Human Capital and Mobility Program.